第27卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.3
2015年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2015

经验交流

高压洗涤器分布器的腐蚀开裂分析

宋文明[1,2] 杨贵荣[1] 郭志军[2] 李 健[3] 马 颖[1] 郝 远[1]

1. 兰州理工大学材料科学与工程学院 兰州 730050;
2. 甘肃蓝科高新石化装备股份有限公司 兰州 730070;
3. 武汉材料保护研究所 武汉 430030

摘要: 高压洗涤器上部防爆空间入口处的分布器发生开裂,利用光学显微镜、扫描电镜、X射线衍射仪以及化学分析方法等对开裂分布器表面形貌、横向与纵向的微观组织、腐蚀形貌、断口表面垢物化学成分进行分析。结果表明:分布器的化学成分符合国家标准要求,微观组织为奥氏体+孪晶,平均硬度为HV143.8,开裂裂纹断口表面及裂纹尖端内有Al和Si等的氧化夹杂物,裂纹尖端延伸处可见与基体成分不同的胞状凸起的第二相,裂纹扩展沿第二相及夹杂物进行,这些夹杂物及第二相首先成为局部腐蚀的敏感点,在甲胺腐蚀液的作用下进而向纵深发展导致开裂,腐蚀坑则是以夹杂物为诱发点发展的局部腐蚀。

关键词: 分布器 开裂 微观组织 腐蚀

中图分类号: TG179 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2015)03-0295-06

1 前言

通过CO_2汽提工艺生产尿素的主要特点是高压圈在CO_2-NH_3-H_2O系统共沸点温度上运行,以最低的运行成本确定最佳氨碳比,汽提效果好,过剩氨较少,而且不需要中压分解回收段,流程短,设备投资少[1]。CO_2汽提工艺由高压合成系统、低压精馏、低压吸收、常压吸收和蒸发分离等工艺过程组成。高压合成系统由4台高压设备组成,称为高压圈[2]。高压洗涤器主要由上部精馏吸收段、中部防爆空间、下部浸没式列管冷凝器和底部气体分布器组成,它利用高压甲铵泵送来的低压吸收系统的甲铵溶液,在高压状态下吸收尿素合成塔来的气相中的NH_3和CO_2,使NH_3和CO_2在高压系统直接被吸收循环利用[3]。高压洗涤器工作的好坏直接影响高压、低压、解吸水解系统的稳定运行和消耗,也影响着高压系统能否安全运行[3]。从尿素合成塔顶部出来的气体首先进入高压洗涤器的防爆空间进行缓冲,然后导入下部的管式换热器与中心管流下的甲胺液在底部相混合,在列管内并流上升进行吸收。气体中的氨和CO_2,用低压甲胺冷凝器来的甲铵液冷凝吸收,然后经高压甲铵冷凝器返回合成塔,未洗涤干净的残留未冷凝气体由引管进入上部防爆空间再次循环洗涤。分布器就位于防爆空间的顶部入口处,由于合成塔来的高压气体压力可达到10 MPa,进入上部防爆空间时为了分解压力并使气体均匀分布而设置了分布器,因此分布器的运行工况是在高温高压的腐蚀性介质中。

某石化公司化肥厂在2013年某日,巡检检查发现201-C上封头处氨味较大,保温拆除后进入201-C上管箱检查发现上封头内部衬板及焊缝点蚀非常严重,同时对201C拆下的分布器进行检查,发现分布器壁面腐蚀也比较严重,有大量裂纹和蚀坑,蚀坑外有较多附着物。CO_2汽提装置中主要介质为CO_2与NH_3,还伴随有H_2,N_2及H_2O等存在,据研究报道[4-9]可知,CO_2环境下腐蚀造成后果可能比盐酸的腐蚀还要严重。本文对汽提装置中高压洗涤器中开裂的分布器进行了宏观形貌、微观组织、硬度、化学成分以及腐蚀产物等一系列的理化检验,分析分布器腐蚀开裂失效的原因,以期为以后该部件的制备以及装置的操作工艺规范与检修提供理论支持与技术指导。从开裂的分布器上取样,依据金属显微组织检验方法、钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法、金属平均晶粒度测定方法等对引管的金相微观组织、晶粒度、硬度、分布管表面蚀坑内垢物、开裂裂纹断口表面垢物等的成分等进行分析。

定稿日期: 2014-07-22
基金项目: 国家自然科学基金项目(51205178)和甘肃省自然基金项目(1208RJZA189)资助
作者简介: 宋文明,男,1975年生,博士生,工程师
通讯作者: 杨贵荣,E-mail: yanggrming@lut.cn,研究方向为表面复合功能材料的制备与性能研究、摩擦磨损、石化设备的腐蚀与失效分析
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.198

2 结果与分析

2.1 失效分布器形貌与微观组织

送检分布器厚度约6.0 mm，截面呈黑色，如图1a所示；分布器外壁呈黑色，表面离散分布大小形状不一的裂纹，裂纹长约2.0~8.0 mm，裂纹呈河流状，裂纹在横向上存在许多细小分支、分支边缘存在“湖泊”状腐蚀坑，可见裂纹在扩展过程中伴随着横向发展，如图1b所示；分布器试样内壁面呈黑色，无明显的氧化、腐蚀、开裂等痕迹，见图1c。

依据GB/T 13298-1991《金属显微组织检验方法》、GB/T 10561-2005《钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法》取分布器纵截面为检验面，分布器非金属夹杂物级别为D0.5e。依据GB/T 4340.1-2009《金属材料 维氏硬度试验 第1部分：试验方法》和GB 13296-2007《锅炉、热交换器用不锈钢无缝钢管》硬度判定要求，分布器平均硬度为143.8，按照锅炉热交换器用不锈钢无缝钢管的硬度小于200，分布管硬度符合标准要求。

对开裂的分布器进行金相分析，沿分布器裂纹开裂延伸的垂直方向打开分布器进行检验，检验面为分布器的横向沿裂纹延伸形貌，如图2所示。从图2a可见分布器裂纹从外表面启裂，裂纹向内侧扩展，裂纹呈“河流状”，河流状的裂纹在延伸发展过程中“河床”有宽有窄，其中还伴有“湖泊状”，裂纹尾部较为细小。从图2b的裂纹尖端微观形貌可断定，裂纹发展过程中某些区域直接为穿晶开裂。图3分别为分布器的横向和纵向微观组织形貌，可见分布器的横向和纵向组织并无差异，其组织均为奥氏体+

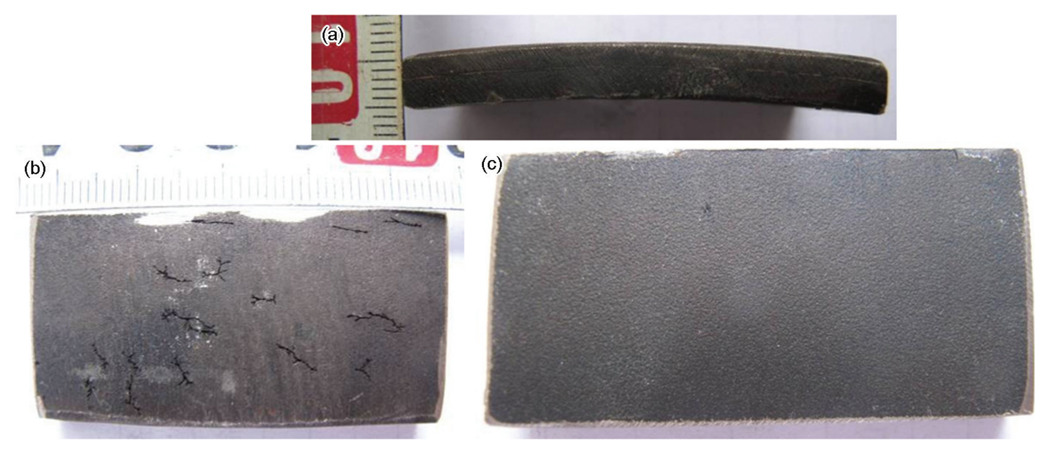


图1 分布器的截面形貌 (a), 外壁形貌 (b) 及内壁宏观形貌 (c)

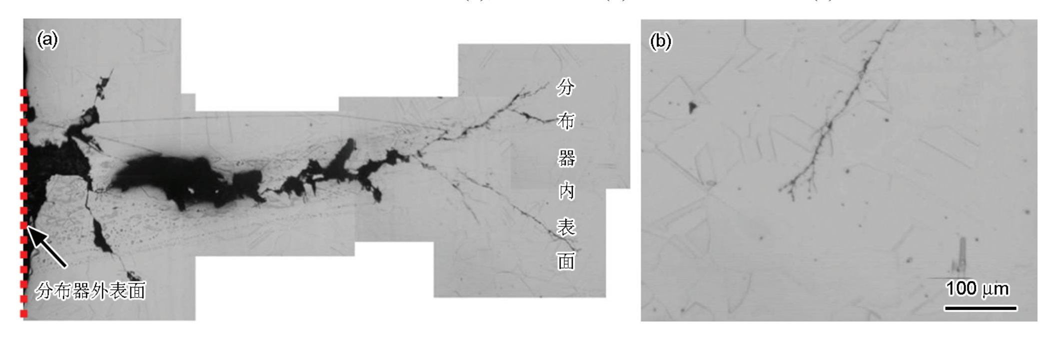


图2 分布器整个裂纹 (a) 及裂纹尖端 (b) 形貌

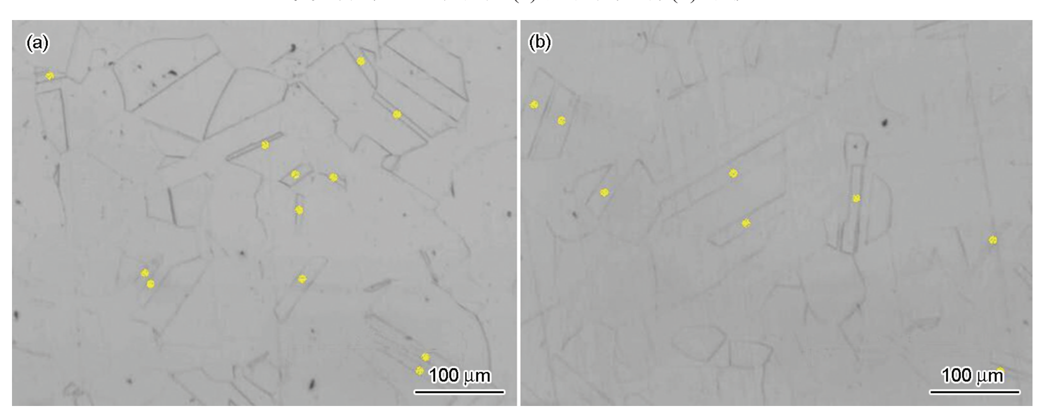
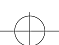


图3 分布器横向 (a) 和纵向 (b) 微观组织



孪晶，如图中所示黄色点状处组织为孪晶，在晶界和晶内还存在点状析出相。

根据GB 223.1《化学分析方法》对分布管进行化学成分分析，化学成分分析结果见表1，化学成分符合《GB/T20878-2007 不锈钢和耐热钢牌号及化学成分》中 022Cr18Ni14Mo2Cu2 和 022Cr18Ni15Mo3N 的要求。

2.2 断口分析

2.2.1 *断口形貌*　沿裂纹开裂延伸趋势继续打开裂纹以观察裂纹断口，分布器裂纹断口宏观形貌如图4。图4a为裂纹断口表面腐蚀产物未清洗形貌，可见表面附着较厚的黑色垢物，垢物虽不是轻触即可脱落，但宏观看来也不是致密的；图4b为裂纹断口表面清洗后的宏观形貌，清洗后发现断口表面不光滑，表面存在类似金属小颗粒状起伏。

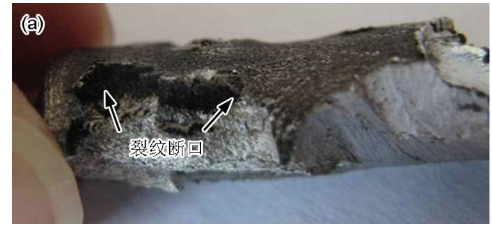
图5为打开裂纹断口的微观形貌，断口未清洗，表面附着有垢物。图5a中由于放大倍数较小，再加上断口未清洗，晶胞与晶界较小，但仍可见具有完整的晶胞，呈阳极溶解和选择性腐蚀特征，这些区域晶粒边界和晶面均遭受腐蚀，露出晶粒晶界，进一步放大裂纹断口可见表面有白色的夹杂物，夹杂物大小及分布不均，在有夹杂物处可见裂纹直接沿夹杂物开裂，图5a中的断口表面上还可见微裂纹，根据裂纹延伸形状可知，此为裂纹延伸过程中在主裂纹侧向发展的分支微裂纹；图5b所示，在晶粒晶面上，夹杂有第二相腐蚀坑，阳极溶解或者选择性腐蚀区域的表面存在微小的点坑。图6为裂纹断口清洗以后的微观形貌，图6a断口表面可见到较多残留的裂纹尖端，清洗前有些裂纹尖端会被腐蚀产物覆盖，清洗后断口表面形貌清晰，裂纹断口表面起伏较大，这和宏观形貌中清洗后发现表面有金属状突起颗粒的形貌一致。图6b为无裂纹尖端的断口表面进一步放大的形貌，与图6a相比可见相对较为平滑清晰的晶粒，部分晶界处有白色夹杂物存在，有些区域晶粒不完整，这和前述裂纹延伸微观形貌的部分区域具有穿晶断裂的特征相对应。

为了进一步分析裂纹开裂的规律，对未打开裂纹尖端形貌以裂纹走向进行观察，图7为裂纹尖端的微观形貌，从图7a可见在裂纹尖端及裂纹两侧存在许多鼓起的胞状凸起，远离裂纹处并无胞状突起，图7b为尖端部位的放大，可见裂纹扩展是穿过或者沿胞状凸起发展，裂纹边缘参差不齐，且裂纹较深，

表1 分布器的化学成分

(质量分数 / %)

试样编号	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
分布器	0.028	0.0003	0.018	0.29	1.45	17.10	14.10	2.64
022Cr18Ni14Mo2Cu2	≤0.030	≤0.030	≤0.045	≤1.00	≤2.00	17.00~19.00	12.00~16.00	1.20~2.75
022Cr18Ni15Mo3N	≤0.030	≤0.010	≤0.025	≤1.00	≤2.00	17.00~19.00	14.00~16.00	2.35~4.20



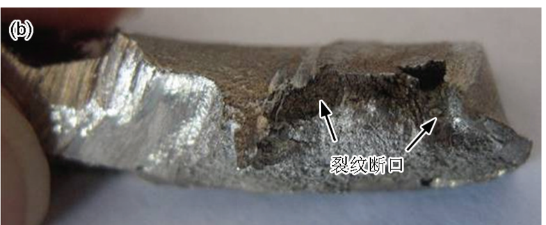


图4 清洗前 (a)、后 (b) 分布器裂纹断口形貌

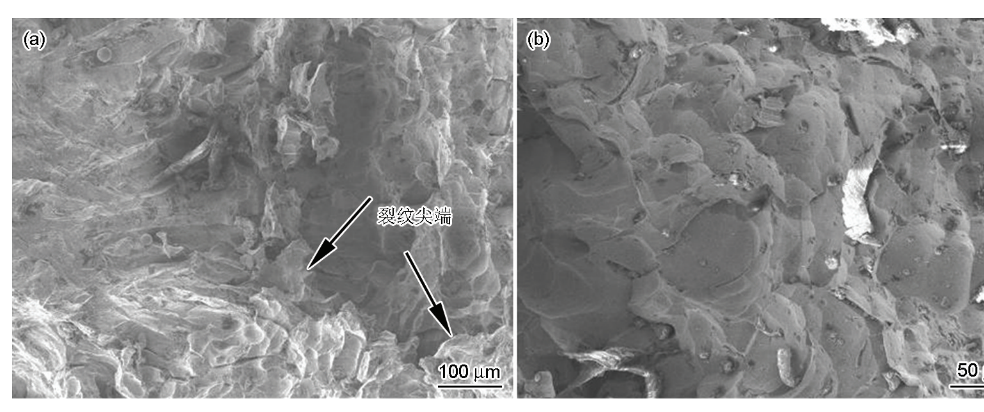


图5 未清洗分布器裂纹断口带有裂纹尖端 (a) 及断口放大 (b) 形貌

裂纹内存在腐蚀产物。

由前述宏观形貌可知，在河流状裂纹的附近或分支处伴随有“湖泊状”腐蚀坑，对腐蚀坑的表面形貌及沿蚀坑发展纵向方向蚀坑形貌进行观察，图8为分布器表面湖泊状蚀坑的形貌，可见蚀坑表面粗糙不平且离散分布着向纵深发展的蚀坑，蚀坑表面特别是纵深发展的蚀坑内覆盖有腐蚀产物，如图8a中红色十字线处及图8b中白色腐蚀产物，蚀坑内向纵深发展是选择性腐蚀，由分布器表面向内呈“蚁穴”形状。

2.2.2 分布器裂纹断口及蚀坑内腐蚀产物分析

分布器的表面既有开裂裂纹又存在湖泊状腐蚀坑，开裂裂纹断口表面有白色产物，而在裂纹扩展的尖端又可见到胞状凸起，下面就不同区域进行成分分析。

断口表面及腐蚀产物形貌与能谱分析结果如图9所示，由图9b的结果可见其腐蚀产物中含有的主要元素为：含量相对较高的C，O，S，N，Cl，Ca和Fe，以及少量的Na，Al和K等元素。

对裂纹尖端处的胞状凸起和无胞状凸起区域进行EDS能谱分析结果表明，胞状凸起处的主要成分和无胞状凸起处的基本相同，但含量略有差异，胞状凸起处的Mo和Cr含量比基体材料中高，而Fe降低，Ni在基体与胞状凸起位置的含量基本不变，可见胞状凸起为奥氏体中的第二相，主要成分为Cr，Mo，Fe，经分析第二相可能为固溶处理过程中的析出相，过渡族元素极易形成金属间化合物类型的第二相。

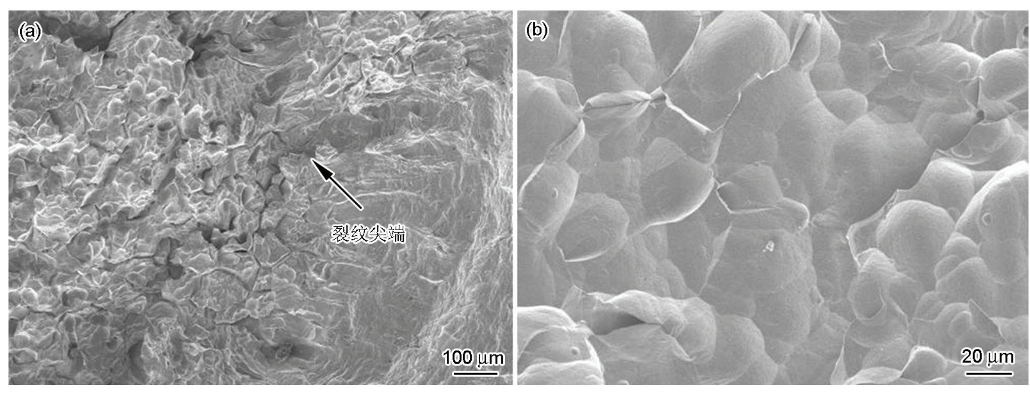


图6 分布器裂纹断口清洗后带有裂纹尖端 (a) 及断口形貌 (b)

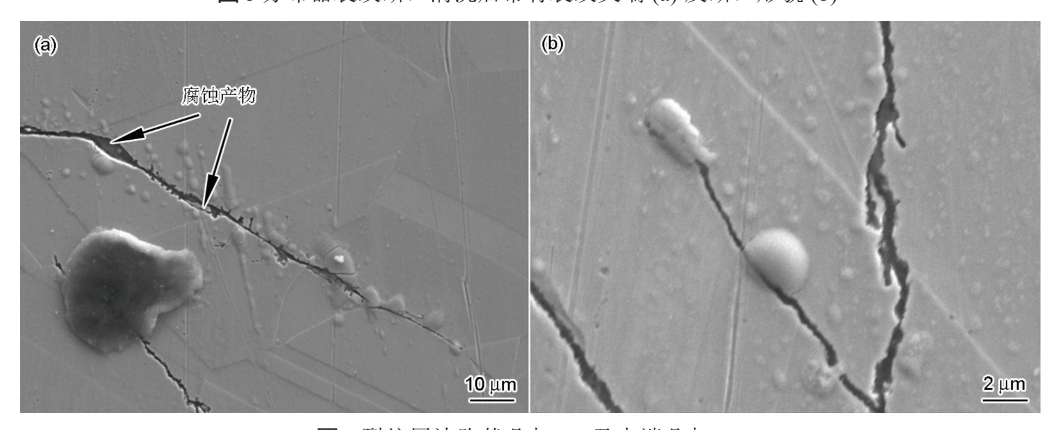


图7 裂纹周边胞状凸起 (a) 及尖端凸起 (b)

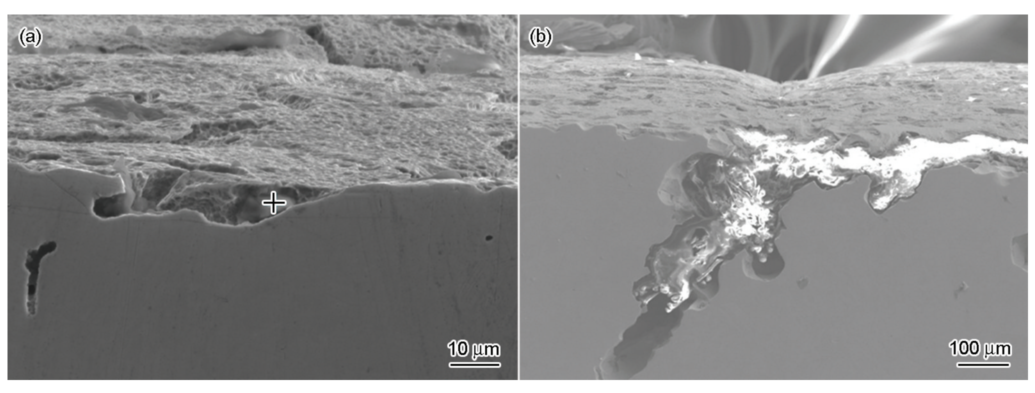
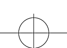
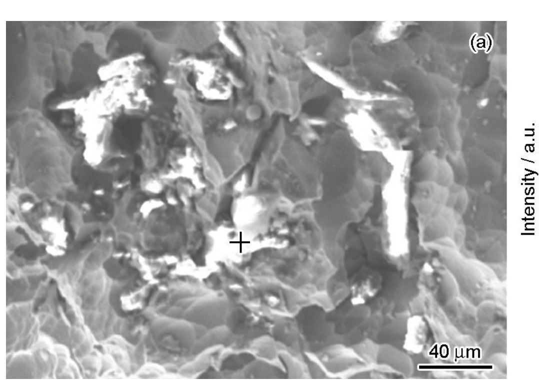


图8 表面腐蚀坑 (a) 及蚀坑垢物和孔洞形貌 (b)





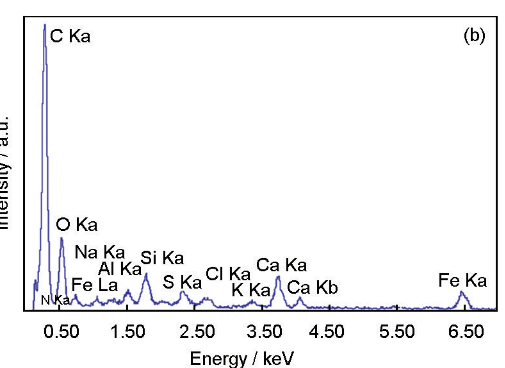


图9 分布器裂纹断口形貌 (a) 及能谱分析 (b)

采用EDS能谱分析裂纹尖端垢物成分，由此可见裂纹尖端垢物的主要元素为O，Al和Si，另外还有C，Ni，Cr和Fe等元素。

采用EDS能谱探测器，对检测表面腐蚀坑内垢物的成分进行分析，表面裂纹周边湖泊状的蚀坑内垢物的主要成分为以C，O，Al和Si等元素为主的物质。

2.3 分析与讨论

由分布器的失效宏观形貌可知，分布器表面在含有NH_3，CO_2，H_2，N_2，H_2O和O_2等介质中运行产生了河流状开裂裂纹以及裂纹周边具有湖泊状的腐蚀坑，从打开的开裂裂纹断口以及裂纹尖端的形貌可知，裂纹的开裂及延伸与断面以及裂纹内的白色垢物有关系，而开裂裂纹的尖端延伸区域可见到表面有胞状凸起，根据成分分析，其开裂裂纹断口表面的白色垢物主要元素为C，O，N，Si，Al，Ca以及Fe等，而裂纹尖端内和蚀坑内的白色垢物的主要元素为O，Si，Al，Cr和Fe等，由此可以断定这些白色物质是以氧化物为主的非金属夹杂。在合金熔炼的精炼过程中需要进行脱碳、脱氧处理，特别是对于不锈钢以及耐热钢等其对钢中含碳与含氧量控制更加严格，通常在精炼过程中会采用含Al，Si，Ca和Mg等与氧亲和力更强的物质来作为精炼剂以满足不锈钢以及特殊用途钢的碳氧含量的严格要求[10]，而精炼剂中的Al，Si和Ca等元素形成的脱氧产物在后续产物清除过程中处理工艺不当的条件下，不易上浮排出而形成夹杂残留在凝固的钢中，这就为后续的使用造成隐患，含有夹杂的区域与其他区域的电位形成差异，在分布器运行的腐蚀性介质条件下极易发生阳极溶解以及选择性腐蚀；而裂纹尖端的胞状凸起的组成元素为Fe，Ni，Mo以及Cr，这和分布器基体成分一致，只是Mo与Cr比基体含量升高，而Fe含量降低，Ni的含量基本不变，由此断定胞状凸起为析出相[11]，析出相与基体同时也会造成电位差引起腐蚀。裂纹及腐蚀坑的出现主要是由于材质本身存在第二相颗粒和夹杂物等，这些颗粒和夹杂成为孔蚀敏感点，材料在甲铵液环境中工作时，一般以阳极溶解和选择性腐蚀机理[11-13]，腐蚀优先在第二相颗粒和夹杂物的位置进行，待第二相颗粒和夹杂物周围腐蚀并向纵深发展，甲铵液进入孔洞，腐蚀坑或孔洞中介质的氧含量降低，不利于材料钝化，钝化膜不易形成，为腐蚀的进一步进行提供了条件，最终形成蚁穴形孔蚀，延伸的开裂裂纹以及湖泊状腐蚀坑。

2.4 解决方案与对策

(1) 严格按照GB/T 9842《尿素合成塔技术条件》的验收规定，对材料进行验收，控制组织中的夹杂物、二次相的析出。材料通过固溶处理，应该能够达到要求。

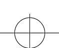
(2) 在选材时，执行GBT 25151.2-2010《尿素高压设备制造检验方法 第2部分：尿素级超低碳铬镍钼奥氏体不锈钢选择性腐蚀检查和金相检查》或HG/T 3174-2002《尿素高压设备制造检验方法 尿素级超低碳铬镍钼奥氏体不锈钢的选择性腐蚀检查和金相检查》和GBT 25151.3-2010《尿素高压设备制造检验方法 第3部分：尿素级超低碳铬镍钼奥氏体不锈钢晶间腐蚀倾向试验》。

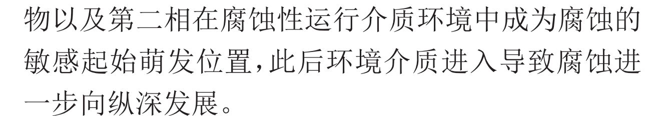
(3) 在设备运行过程中，严格监控工艺参数变化和危险介质含量。

3 结论

(1) 分布器表面不均匀分布有多条长约2.0~8.0 mm的开裂裂纹，开裂裂纹具有多条小分支，分支间会有湖泊状的腐蚀坑，通过取样分析可知：分布器的化学成分满足相应不锈钢及耐热钢的标准要求，微观组织为奥氏体+孪晶，横向与纵向组织一致；其间有颗粒状析出相，裂纹尖端延伸两边分布的胞状凸起即是析出相，经分析其主要组成元素与基体一致，只是其中的Cr和Mo含量相比升高，而Fe含量降低，此为第二相。

(2) 开裂裂纹断面及尖端裂纹内的垢物主要成分为O，Al，Si，C，Ca和Fe等元素，这些为不锈钢精炼过程中脱氧产物清除不完全而残留的，这些夹杂





物以及第二相在腐蚀性运行介质环境中成为腐蚀的敏感起始萌发位置，此后环境介质进入导致腐蚀进一步向纵深发展。

(3) 位于表面或表层下的夹杂物导致“湖泊状”以及“蚁穴式”腐蚀坑的形成。

参考文献

[1] 张玉亭, 聂巨亮. 汽提法尿素生产工艺 [J]. 河北化工, 2010, 33(5): 56

[2] 窦怀云, 王克立. 高压洗涤器爆炸原因分析及预防措施 [J]. 化工设计通讯, 2010, 36(3): 27

[3] 牛斌. 浅析尿素装置高压洗涤器的本质安全 [J]. 化肥工业, 2012, 39(4): 46

[4] Villareal J, Laverde D, Fuentes C. Carbon-steel corrosion in multiphase slug flow and CO_2 [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 2363

[5] Amri J, Gulbrandsena E, Nogueira R P. The effect of acetic acid on the Pit Propagation in CO_2 corrosion of carbon steel [J]. Electro-Chem. Commun., 2008, 10: 200

[6] Zhang Y C, Pang X L, Qu S P, et al.The relationship between fracture toughness of CO_2: corrosion scale and corrosion rate of X65 pipeline steel under supercritical CO_2 condition [J]. Int. J. Greenhouse Gas Contr., 2011, 5: 1643

[7] 朱景龙, 孙成, 王佳等. CO_2腐蚀及控制研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(5): 350

[8] 孙建波, 柳伟, 路民旭. 成分和组织影响钢CO_2腐蚀的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 246

[9] 李桐, 高克玮, 路民旭. X65钢CO_2腐蚀产物膜形成机理研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 338

[10] 董若璟. 铸造合金熔炼原理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991

[11] 崔忠圻. 金属学与热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1989

[11] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

[12] 吕祥鸿, 樊治海, 赵国仙等. 阳离子对P110钢高温高压CO_2腐蚀反应过程的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 69

[13] 赵国仙, 陈长风, 李建平. X52钢的CO_2腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 236

